



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 198 35 671 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
G 01 J 3/45  
H 01 J 49/00

⑯ Unionspriorität:  
055131 08.08.97 US  
⑯ Anmelder:  
Bio-Rad Laboratories, Inc., Hercules, Calif., US  
⑯ Vertreter:  
Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80538 München

⑯ Erfinder:  
Curbelo, Paul, Lexington, Mass., US

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ DSP-Technik für das Abtastimpulsansprechverhalten zur Tiefenprofilbestimmung mittels photoakustischer Spektroskopie (PAS)

⑯ Eine Technik zum Bestimmen des Impulsansprechens einer interessierenden Probe umfaßt entsprechende Messungen, die mit der interessierenden Probe und einer Referenzprobe durchgeführt werden. An jedem einer Serie von Schritten in einem FT-IR-Spektrometer wird die interessierende Probe mit einem Anregungsimpuls einer infraroten Strahlung beleuchtet, akustische Signale mit einer Zeitabhängigkeit  $o_S(t)$ , die aus dem Anregungsimpuls bewirkt werden, werden abgefangen und eine Fourier-Transformation  $O_S$  aus  $o_S(t)$  wird berechnet. An jedem einer Serie von Schritten in dem FT-IR-Spektrometer wird die Referenzprobe mit einem Anregungsimpuls einer analytischen Strahlung beleuchtet, akustische Signale mit einer Zeitabhängigkeit  $o_R(t)$ , die aus dem Anregungsimpuls bewirkt werden, werden abgefangen und eine Fourier-Transformation  $O_R$  aus  $o_R(t)$  wird berechnet. Für jeden Schritt wird eine inverse Fourier-Transformation des Verhältnisses  $O_S/O_R$  berechnet, um eine Serie von Werten  $s(t_i)$  für eine Serie von Zeitpunkten  $t_i$  zu schaffen. Diese Werte  $s(t_i)$  stellen das Impulsansprechen  $s(t)$  der interessierenden Probe für die Mischung an optischen Frequenzen für diesen Verzögerungswert dar. Die Interferogramme werden verarbeitet, um photoakustische Spektren zu schaffen.

DE 198 35 671 A 1

DE 198 35 671 A 1

## Beschreibung

## Querverweis auf damit in Verbindung stehende Anmeldungen

Diese Anmeldung beansprucht ihre Priorität von der US-Provisional-Anmeldung Nr. 60/055,131, die am 08. August 1997 eingereicht wurde, von Raul Curbelo mit dem Titel "DSP APPLICATIONS IN FT-IR-IMPLEMENTATION EXAMPLES FOR RAPID SCAN AND STEP SCAN SYSTEMS", deren Offenbarung einschließlich aller damit in Verbindung stehender Dokumente in ihrer Gesamtheit für alle Zwecke durch Bezugnahme eingeschlossen ist.

## Hintergrund der Erfindung

Diese Anmeldung betrifft im allgemeinen die FT-IR (Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie) und insbesondere Messungen mit phasenmodulierter (PM) photoakustischer Spektroskopie (PAS).

Ein Fourier-Transformationspektrometer umfaßt typischerweise ein Interferometer, in das ein zu analysierender Infrarotstrahl und ein monochromatischer (Laser-) Strahl gerichtet ist, der eine Positionsreferenz schafft. Das Interferometer besitzt erste und zweite Spiegel.

Jeder der Eingangsstrahlen wird an einem Strahlteiler geteilt, wobei ein Anteil einen Weg verläuft, der bewirkt, daß er von dem ersten Spiegel reflektiert wird, und ein anderer Anteil einen Weg verläuft, der bewirkt, daß er von dem zweiten Spiegel reflektiert wird. Die Anteile jedes Strahles werden an dem Strahlteiler wiedervereinigt und die wieder vereinigten Strahlen werden an geeignete Detektoren gerichtet. Die Differenz zwischen den optischen Wegen, die von den ersten und zweiten Anteilen der Strahlen durchlaufen werden, wird oft als Verzögerung oder Verzögerungswert bezeichnet.

Einer der Spiegel (der als der feststehende Spiegel bezeichnet ist) ist feststehend oder über einen begrenzten Bereich bewegbar, während der andere Spiegel (der als der bewegbare Spiegel bezeichnet ist) über einen wesentlich ausgedehnteren Bereich bewegbar ist. Bei schnellem Abtasten wird die Verzögerung bei einer nominell konstanten Rate über einen beträchtlichen Bereich geändert. Dies wird typischerweise dadurch erreicht, daß der zweite Spiegel bei einer nominell konstanten Geschwindigkeit bewegt wird. Beim schrittweisen Abtasten wird die Verzögerung intermittierend in relativ kleinen Verzögerungsschritten geändert. Bei einigen Ausführungen wird dies dadurch erreicht, daß die Position des bewegbaren Spiegel schrittweise geschaltet wird.

Die optische Interferenz zwischen den beiden Strahlteilen bewirkt, daß die Intensität des monochromatischen Strahles und jede Frequenzkomponente des Infrarotstrahles als eine Funktion der optischen Frequenz der Komponenten und der Verzögerung schwankt. Der Detektorausgang stellt die Überlagerung dieser Komponenten dar und schafft, wenn er bei regelmäßigen Abstandsintervallen abgetastet wird, ein Interferogramm, dessen Fourier-Transformation das erwünschte Spektrum erzielt.

Der monochromatische Strahl schafft ein Referenzsignal, dessen Nulldurchgänge jedesmal auftreten, wenn sich die relative Position zwischen den feststehenden und bewegbaren Spiegeln um ein zusätzliches Viertel der Referenzwellenlänge (d. h. für jede halbe Wellenlängenänderung der Verzögerung) ändert. Die Datennahmeelektronik wird an einigen oder allen dieser Nulldurchgänge ausgelöst, um regelmäßig abgetastete Werte für das Interferogramm zu schaffen.

Bei einem Schrittabtastinterferometer wird die relative Position zwischen den feststehenden und bewegbaren Spiegeln schrittweise von einem Verzögerungswert zu dem nächsten geschaltet und dann gehalten, wobei an diesem

5 Punkt eine Intensitätsmessung durchgeführt wird. Die Folge wird dann wiederholt, bis das gewünschte Interferogramm erhalten worden ist. Der Stand der Technik lehrt verschiedene Techniken, um dies mit einer Servo-Steuerung zu erreichen. Eine Anzahl von Methoden sind in dem US-Patent 10 Nr. 5,166,749 offenbart, das am 24. 11. 1992 für Raul Curbelo et al. mit dem Titel "STEP SCANNING TECHNIQUE FOR INTERFEROMETER" erteilt wurde, und das durch Bezugnahme in seiner Gesamtheit für alle Zwecke eingeschlossen ist. Dieses Patent offenbart eine Ausführung einer 15 Schrittabtastung, bei welcher der bewegbare Spiegel mit einer konstanten Geschwindigkeit betrieben wird und der "feststehende" Spiegel unter Verwendung einer Betätigungsinstanz, wie beispielsweise einem piezoelektrischen Wandler (PZT) auf eine sägezahnartige Weise über einen kleinen Abstand betrieben wird, welcher der gewünschten 20 Schrittgröße entspricht. Die Überlagerung der beiden Bewegungen bewirkt eine schrittweise geschaltete Verzögerung.

Bei der photoakustischen Spektroskopie (PAS) wird eine 25 Probe in einer Zelle mit einem infrarotdurchlässigen Fenster auf einer Seite und einem Mikrofon auf der anderen Seite angeordnet. Die Probe wird von einem Gas umgeben, das keine Infrarotstrahlung absorbiert. Ein Impuls einer Infrarotstrahlung wird an die Probe gerichtet, welche die Infrarotstrahlung in Übereinstimmung mit den Infrarotspektralcharakteristiken der Probe absorbiert. Die absorbierte Infrarotenergie erwärmt die Probe und die Wärme wird von der Probe an das Gas übertragen. Dies bewirkt Druckänderungen in dem Gas, die durch das Mikrofon detektiert werden. 30 Bei einem Schrittabtast-FT-Spektrometer wird der Prozeß wiederholt, wenn die Verzögerung in dem Spektrometer entlang einer Serie von Werten schrittweise geschaltet wird.

Die Zeitabhängigkeit der Druckänderungen schafft eine 35 Information über den inneren Aufbau der Probe (z. B. ein bestimmtes spektrales Merkmal bei einer bestimmten Tiefe in der Probe). Das Ausgangssignal für jeden Schritt ist tatsächlich eine Faltung der Anregungsimpulsform, des Probenansprechens und des Detektor-(Mikrofon)-Ansprechens. Das Probenansprechen kann durch einen Entfaltungsprozeß erhalten werden, der ein berechnungsintensiver Prozeß ist und normalerweise erfordert, daß das Detektoransprechen bekannt ist. Wenn das Probenansprechen einmal bestimmt ist, können Spektren für verschiedene Zeitverzögerungen relativ zu dem Impuls bestimmt werden.

40 Phasenmodulierte (PM) Schrittabtast-PAS-Experimente unter Verwendung von Digitalsignalverarbeitung (DSP) sind früher berichtet worden [Manning 93], [Drapcho 97]. Diese Arbeiten verwendeten eine kontinuierliche PM mit einer oder mehreren diskreten Frequenzen zur Probenanregung. Das heißt, die Verzögerung wird schrittweise unter Verwendung einer kontinuierlichen Rechteckwelle (sprich eine Laserwellenlänge in jeder Richtung um die Nennverzögerung bei 100 bis 400 Hz) für eine ausreichende Dauer zurück und weiter geschaltet, um eine Demodulation der periodischen Komponenten zu ermöglichen. Aus den resultierenden gleichphasigen und phasenverschobenen Daten der PM wurden an jedem Schritt Interferogramme für verschiedene Drehwinkel zwischen den beiden Komponenten erzeugt, um Spektren bei wirksamer verschiedenen Verzögerungen in bezug auf die Anregung zu berechnen, welche die gewünschte Tiefeninformation geben.

45 Alternative Methoden wurden durch [Budevska 96] gezeigt. Die erste Methode verwendet eine Amplitudenmodu-

lation (AM) mit einem Verschluß, um einen Impuls eines Infraröntgenlichtes von dem Interferometer an jedem Schritt zu erzeugen und das PAS-Zeitansprechen zu sammeln. Dieses AM-Verfahren weist die gleichen Beschränkungen im Impulsmodus wie bei der kontinuierlichen Modulation auf und zwar darin, daß es das gesamte Infraröntgenlicht von dem Interferometer moduliert. Da der Durchschnittswert wesentlich größer als das interessierende Interferogrammsignal ist, verringert dies das resultierende Signal-zu-Rauschverhältnis (S/N). Das AM-Verfahren weist die zusätzliche Beschränkung auf, daß es einen sehr niedrigen wirksamen Impulsenegiepegel besitzt, wenn die Impulslänge so eingestellt ist, daß eine nützliche Auflösung eines Bruchteils einer Millisekunde erreicht wird, wodurch ein noch niedrigeres S/N in dem Ausgangsergebnis bewirkt wird.

Die zweite Methode verwendet einen PM-Schritt mit langsamer Anstiegszeit (12 ms) für die Probenanregung ohne Hinweis darauf, wie das Probenzeitansprechen erhalten werden kann. Dieses vorgeschlagene PM-Verfahren betrifft nicht die Entfernung der Systemfunktion (dem System-impulsansprechen).

#### Zusammenfassung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung schafft Techniken zum wirk samen und genauen Ermitteln des Impulsansprechens einer interessierenden Probe. Dies macht es möglich, weitere Information, wie beispielsweise photoakustische Spektren in einem schrittartig abtastenden Fourier-Transformationsspektrometer zu ermitteln.

Kurzum ist die Erfindung in der Lage, das Impulsansprechen der interessierenden Probe zu ermitteln und daher eine gewünschte weitere Information zu erzeugen, wie beispielsweise zeitzerlegte Spektren, ohne daß ein Entfaltungsvorgang an dem detektierten Signal ausgeführt werden muß. Entsprechende Messungen werden mit der interessierenden Probe und einer Referenzprobe durchgeführt. Kohleschwarz wird als eine Referenzprobe für solche Ausführungsformen bevorzugt, bei denen es erwünscht ist, eine Referenz mit einem bekannten Impulsansprechen zu haben.

An jedem einer Serie von Schritten der Verzögerung in dem Spektrometer wird die interessierende Probe mit einem Anregungsimpuls einer analytischen Strahlung (typischerweise aber nicht notwendigerweise Infrarot) beleuchtet, akustische Signale mit einer Zeitabhängigkeit  $o_S(t)$ , die aus dem Anregungsimpuls entsteht, werden abgefangen und eine Fourier-Transformation  $O_S$  aus  $o_S(t)$  wird berechnet.

Ähnlicherweise wird an jedem einer Serie von Schritten die Referenzprobe mit einem Anregungsimpuls einer analytischen Strahlung beleuchtet, akustische Signale mit einer Zeitabhängigkeit  $o_R(t)$ , die aus dem Anregungsimpuls entsteht, werden abgefangen und eine Fouriertransformation  $O_R$  aus  $o_R(t)$  wird berechnet.

Für jeden Schritt wird eine inverse Fourier-Transformation des Verhältnisses  $O_S/O_R$  berechnet, um eine Serie von Werten  $s(t_k)$  für eine Serie von Zeitpunkten  $t_k$  zu schaffen. Diese Werte  $s(t_k)$  stellen das Impulsansprechen  $s(t)$  der interessierenden Probe für die Mischung an optischen Frequenzen für diesen Verzögerungswert dar.

Wenn der entsprechende Wert  $s(t_k)$  von jedem einer Vielzahl von N Schritten abgenommen wird, wobei  $t_k$  eine bestimmte Zeit relativ zu dem Impuls darstellt, schaffen die N Werte von  $s(t_k)$ , die jeweils von einem anderen der N Schritte abgenommen sind, ein Interferogramm. Somit ist das Ergebnis ein Satz von Interferogrammen, eines für jeden Wert von  $k$ . Ein Spektrum für einen bestimmten Zeitpunkt  $t_k$  kann dann basierend auf dem Interferogramm berechnet werden, das die jeweiligen Werte  $s(t_k)$  für jeden der Vielzahl

an N Verzögerungswerten aufweist.

Bei einigen Ausführungsformen wird der Impuls einer analytischen Strahlung durch Amplitudensmodulation (AM) erzeugt, nachdem die Verzögerung in dem Spektrometer schrittweise auf einen neuen Wert geschaltet und konstant gehalten worden ist. Bei anderen Ausführungsformen, die im allgemeinen bevorzugt werden, wird der Impuls einer analytischen Strahlung durch Phasenmodulation (PM) nämlich durch die tatsächliche Änderung der Verzögerung selbst erzeugt. Dies kann der Schritt von einem Verzögerungswert zu dem nächsten sein oder kann das Ergebnis der Änderung der Interferometerverzögerung zurück und weiter in einer schwingenden Weise um den Nennverzögerungswert für diesen Schritt sein. Eine vorteilhafte Form eines Anregungs-impulses ist eine, die einen Chirp, nämlich eine variierende PM-Frequenz über den Impuls aufweist. Dies wird dadurch bewirkt, daß die Verzögerung mit einer variierenden Frequenz über die Dauer des Impulses zurück und weiter geändert wird.

Bei einigen Ausführungsformen wird bevorzugt, daß die PM-Schritte durch relativ schnelle Änderungen gekennzeichnet sind. Dies wird vorteilhafterweise durch die Verwendung einer Betätigungsseinrichtung mit einer kurzen Ansprechzeit bewirkt. Ein piezoelektrischer Wandler (PZT) ist insbesondere dazu geeignet, daß er Impulsanstiegszeiten eines Bruchteiles einer Millisekunde schaffen kann.

Die Beschaffenheit und die Vorteile der vorliegenden Erfindung werden durch Bezugnahme auf die verbleibenden Abschnitte der Beschreibung und der Zeichnungen besser verständlich.

#### Zeichnungskurzbeschreibung

Fig. 1 ist ein Blockdiagramm eines Fourier-Transformationsspektrometers, das für eine photoakustische Spektroskopie (PAS) konfiguriert ist;

Fig. 2 ist eine schematische Ansicht, die eine Probe innerhalb einer PAS-Probenzelle wie auch die zugeordnete Elektronik zeigt;

Fig. 3 ist ein Schema, das das Ausgangsansprechen als eine Funktion der verschiedenen Eingangsansprechen in einer PAS-Messung zeigt;

Fig. 4 ist ein Diagramm, das eine Folge von Schritten zum Ausführen von PAS-Messungen gemäß der Erfindung zeigt;

Fig. 5A zeigt das diskrete Zeitübergangsansprechen  $o_R(t)$ , das durch die Referenzprobe für einen bestimmten Schritt erzeugt wird;

Fig. 5B zeigt den absoluten Wert der Fourier-Transformation  $O_R(f)$  von  $o_R(t)$  für den bestimmten Schritt;

Fig. 6A und 6B stellen das entsprechende Zeitübergangsansprechen  $o_S(t)$  und die Fourier-Transformation  $O_S(f)$  für eine interessierende Probe für den bestimmten Schritt dar;

Fig. 7A zeigt den Absolutwert des Verhältnisses der Fourier-Transformationen, nämlich  $O_S(f)/O_R(f)$ , für den bestimmten Schritt;

Fig. 7B zeigt die inverse Fourier-Transformation des Verhältnisses für den bestimmten Schritt; und

Fig. 8A und 8B zeigen das Zeitprofil und das Spektrum eines Einheitsamplitudenchirps, der in Übereinstimmung mit der Erfindung verwendet werden kann.

#### Beschreibung der spezifischen Ausführungsformen

#### Terminologie

Es wird nun Bezug auf eine Anregung einer Probe mit einem Infraröntgenimpuls genommen. Im normalen Gebrauch um-

faßt der Begriff "Impuls" eine Wellenform, die von einem Gleichgewichtswert abweicht und dann zu dem Gleichgewichtswert zurückkehrt (z. B. auf ein Maximum ansteigt und dann auf ein Minimum zurückkehrt). Der Begriff "Impuls", wie er hier verwendet ist, umfaßt einen breiteren Sinn, um Signale einzuschließen, die mehrere lokale Maxima und Minima wie beispielsweise eine endliche Dauer einer schwingenden Wellenform umfassen können.

Geöhnlich werden verschiedene Terminologien für frequenzbezogene Größen angewendet. Beispielsweise wird der Buchstabe  $\omega$  in verschiedenen Zusammenhängen dazu verwendet, zwei verschiedene frequenzbezogene Größen darzustellen. In dem kontinuierlichen Frequenzbereich stellt  $f$  die Frequenz in Zyklen/Sekunde (Hz) dar, während  $\omega$  die Winkelfrequenz in Radian/Sekunde darstellt, wobei die beiden durch die gut bekannte Gleichung  $\omega = 2\pi f$  in Verbindung stehen. Im diskreten Frequenzbereich, der hier seine Anwendung findet, ist  $\omega$  gegeben durch  $2\pi f/f_{\text{Abtastung}}$  und wird somit in Radian (Radian/Abtastung) ausgedrückt.

#### Einbeziehung durch Referenz

Die Offenbarungen aller Artikel und Referenzen einschließlich Patentdokumenten, die in dieser Anmeldung erwähnt sind, sind hier durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit für alle Zwecke eingeschlossen.

#### Systemüberblick

Fig. 1 ist eine schematische Ansicht eines Fourier-Transformationsspektrometersystems 10 zum Ausführen von photoakustischen Spektroskopie-(PAS)-Messungen einer Probe 15. Das Spektrometersystem 10 umfaßt ein Michelson-Interferometer 20 und bei einer typischen Ausführungsform eine Breitbandinfrarotquelle 30, die einen Infrarotstrahl 32 schafft. Das Interferometer 20 umfaßt einen Strahlteiler 35, einen feststehenden Spiegel 37 und einen bewegbaren Spiegel 38. Die beiden Spiegel sind unter 90° zueinander gezeigt, aber bei einer typischen Ausführungsform sind die Spiegel unter 60° zueinander angeordnet. Ein Lineararmotor 40, der eine Solenoidantriebsspule und ein Luftlager umfassen kann, bewirkt große Bewegungen des Spiegels 38. Eine Betätigungsseinrichtung 42, vorzugsweise ein piezoelektrischer Wandler (PZT), ist zwischen dem feststehenden Spiegel 37 und dem feststehenden Aufbau des Interferometers (nicht gezeigt) angeordnet und bewirkt kleine Bewegungen des Spiegels 37.

Die Steuerungs-, Datenannahme- und Datenverarbeitungselektronik 45 steuert den Gesamtbetrieb des Systems und schafft den Datenausgang, der durch den Anwender gefordert wird. Die Zeichnung ist mit "Stand der Technik" bezeichnet, da die Konfiguration, die auf diesem hohen Niveau gezeichnet ist, eine bekannte Technologie darstellt. Die Erfindung betrachtet Modifikationen der Datenverarbeitungselektronik, so daß das System, wobei der Block 45 Ausführungsformen der Erfindung umfaßt, nicht Stand der Technik ist.

Der zugrundeliegende Zweck des Interferometers in dem Spektrometersystem besteht darin, jede Frequenzkomponente des Breitbandinfrarotstrahles an ihrer eigenen Frequenz als eine Funktion der Verzögerung zu modulieren, so daß entsprechende Daten bei feststehenden Inkrementen der Verzögerung Interferogrammdaten schaffen. Die digitalisierten Interferogrammdaten werden verschiedenen Datenbearbeitungen unterzogen, einschließlich einer Fourier-Transformation, um das gewünschte Spektrum zu erhalten. Die bestimmten Datenbearbeitungen sind nicht Teil der Erfindung und werden nicht weiter beschrieben. Eine allge-

meine Beschreibung kann jedoch in dem US-Patent Nr. 5,262,635 gefunden werden, das am 16. 11. 1993 für Raul Curbelo mit dem Titel "TECHNIQUE FOR CORRECTING NON-LINEARITY IN A PHOTODETECTOR USING PREDEFINED CALIBRATION INFORMATION" erteilt wurde, und das durch Bezugnahme in seiner Gesamtheit für alle Zwecke eingeschlossen ist.

Das System umfaßt ferner ein monochromatisches Referenzsystem, um Signale zu schaffen, die feststehende Verzögerungszuwächse darstellen. Das monochromatische Referenzsystem umfaßt einen Laser 50, der einen monochromatischen Strahl 52 schafft, der auf das Interferometer auftrifft.

Der Infrarotstrahl 32 und der monochromatische Strahl 52 werden an dem Strahlteiler 35 geteilt, wobei ein Anteil von jedem einen Weg verläuft, der bewirkt, daß er von dem feststehenden Spiegel 17 reflektiert wird, und ein anderer Anteil von jedem einen Weg verläuft, der bewirkt, daß er von dem bewegbaren Spiegel 38 reflektiert wird. Die Anteile jedes Strahles werden an dem Strahlteiler 38 wieder vereinigt und als Folge der optischen Interferenz zwischen den beiden Anteilen schwankt die Intensität jeder Frequenzkomponente des wiedervereinigten Infrarotstrahles und die Intensität des monochromatischen wiedervereinigten Strahles als eine Funktion der Wellenlänge und der Verzögerung. Der wiedervereinigte Infrarotstrahl tritt mit der Probe 15 in Verbindung und der wiedervereinigte monochromatische Strahl ist an einen monochromatischen Detektor 55 gerichtet. Ein Detektor 60 schafft ein Signal, das die Wechselwirkung des wiedervereinigten Infrarotstrahles mit der Probe darstellt.

Das Signal von dem Detektor 55 schafft, wenn es durch die Steuerungselektronik aufbereitet ist, ein Referenzsignal, das jedesmal einen Nulldurchgang aufweist, wenn sich die Verzögerung um die Hälfte der Laserwellenlänge ändert. Die Steuerungselektronik arbeitet ferner, um einen Linearmotor 40 mit einer geeigneten Spannungswellenform zum Antrieb des Spiegels 38 auf die gewünschte Weise zu versorgen.

Die Zeichnung ist vereinfacht, und zwar darin, daß das monochromatische Referenzsystem und die Steuerungselektronik auch vorzugsweise konfiguriert sind, um Ausrichtungskorrekturen zu schaffen. Zu diesem Zweck liegen tatsächlich drei monochromatische Detektoren und drei PZT's vor, die in einem dreieckigen Feld konfiguriert sind. Ferner ist der monochromatische Strahl verbreitert, so daß Anteile auf das Interferometer über einen ausreichend breiten Bereich auftreffen, um so auf die drei Detektoren aufzutreffen. Die drei monochromatischen Detektorsignale werden durch die Steuerungselektronik dazu verwendet, Signale an die drei PZT's zu liefern, um die Winkelorientierung des feststehenden Spiegels 37 zu steuern und somit ein Taumeln des bewegbaren Spiegels 38 oder eine systematische Neigung des bewegbaren Spiegels oder des Strahlteilers 35 zu kompensieren.

Bei einem normalen FT-IR schafft der Detektor 60 ein Maß der Intensität des Lichtes, das durch die Probe verläuft, von der Probe reflektiert wird oder von der Probe gestreut wird. Bei der PAS ist ein Detektor 60 ein Mikrophondetektor (oder einfach ein Mikrofon), der empfindlich gegenüber Druckänderungen in einer Probenzelle ist, die aus einer Erwärmung der Probe bewirkt werden.

Zum schrittweisen Abtasten, das bei den PAS-Messungen gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann ein Linearmotor 40 betrieben werden, um einen Spiegel 38 schrittweise zu einer Serie von gleichermaßen voneinander entfernten Positionen zu schalten, wobei die Betätigungsseinrichtung 65 lediglich dazu verwendet wird, die Neigungen und das Taumeln zu korrigieren, wie oben erwähnt ist. Jedoch

kann, wie oben in Verbindung mit dem oben erwähnten US-Patent Nr. 5,166,749 beschrieben ist, eine Schrittabtastung mit einem Linearmotor 40, der einen Spiegel 38 mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegt, und mit einer Betätigungsseinrichtung 42 ausgeführt werden, welche den "feststehenden" Spiegel 65 auf eine sägezahnartige Weise über einen Abstand bewegt, der der gewünschten Schrittgröße entspricht.

#### PAS-Überblick

Fig. 2 ist eine schematische Ansicht, welche eine Probe 15 innerhalb einer PAS-Probenzelle 70 zeigt. Es kann gesehen werden, daß die Zelle 70 ein infrarotdurchlässiges Fenster 72 aufweist, um das Infrarotlicht aufzunehmen, wobei der Mikrophondetektor 60 an einer der Zellenseiten befestigt ist, um so auf Änderungen des inneren Gasdruckes empfindlich zu sein, die durch die Energie bewirkt werden, welche durch die Probe absorbiert wird. Das elektrische Signal von dem Mikrophon steht mit einem Verstärker 75 in Verbindung, dessen Ausgangssignal mit einem Filter 80 in Verbindung steht, dessen bandbreiten-begrenzter Ausgang mit einem Analog-zu-Digital-(A/D)-Wandler 85 in Verbindung steht.

Der A/D-Wandler 85 schafft ein Digitalsignal, das zur weiteren Analyse in einem üblichen Computer geeignet ist, möglicherweise unterstützt durch einen oder mehrere Digitalsignalprozessoren (auch als DSP's bezeichnet).

Bei der PAS wird die Probe einem Anregungsimpuls einer IR-Strahlung unterzogen. In der Praxis muß die Anregung ein Impuls einer endlichen Dauer sein und sie kann im allgemeinen irgendein Impuls  $p(t)$  sein. Dies kann durch einen separaten IR-Modulator oder -Zerhacker ausgeführt werden, der in den IR-Strahl dazwischen geschaltet ist. Dies ist schematisch in Fig. 1 als ein Block 90 (als Phantom gezeichnet) gezeigt. Alternativ dazu kann der Impuls durch das aktuelle schrittweise Schalten der Verzögerung ausgeführt werden [Budevska 96]. Das heißt, der PM-Schritt, der in einem Schrittabtastspektrometer erzeugt wird, kann verwendet werden, insbesondere, wenn die Anstiegszeit des Spektrometerschrittes kurz genug ist, um die erforderliche Zeitauflösung zu schaffen. Typische Anstiegszeiten für ein Interferometer mit PZT's, die einen Spiegel antreiben, liegen in der Größenordnung von 100  $\mu$ s. Der PM-Impuls von Infrarotenergie, der die Probe anregt, weist eine Zeitabhängigkeit auf, die mit  $p(t)$  bezeichnet ist und dem Impuls  $p'(t)$  entspricht, der dazu verwendet wird, das Interferometer anzureiben, wie durch die Transformationsfunktion des Interferometers modifiziert ist.

Fig. 3 ist ein Schema, das das Ausgangsansprechen als eine Funktion der verschiedenen Eingangsansprechen zeigt. Das Ausgangssignal  $o(t)$  für jeden Schritt kann als die Faltung des Anregungsimpulses  $p(t)$ , des Probenimpulsansprechens  $s(t)$  und des Detektorsystemimpulsansprechens  $h(t)$  ausgedrückt werden. In dem Fall einer PAS-Messung umfaßt das Detektorsystem die PAS-Probenzelle, ihr Mikrophon und die Signalkanalelektronik. Wie unten detaillierter beschrieben ist, kann die Referenzprobenmessung dazu verwendet werden, das Probenansprechen von dem Gesamtansprechen zu ermitteln.

#### Datenannahme und -analyse

Die Erfindung verwendet Impuls-PM, um das PAS-Zeitansprechen einer Probe auf einen Einheitsimpuls zu erhalten. Bei spezifischen Ausführungsformen wird dies durch Durchführen einer Messung mit einer Referenzprobe erreicht, deren Impulsansprechen bekannt ist. Es ist allgemein

bei der PAS üblich, Kohleschwarz als ein Referenzmaterial zu verwenden, da es eine sehr hohe Absorptionsvermögen über das Infrarotspektrum aufweist und eine Totalabsorption an der Oberfläche annähert. Somit nähert sich das Impulsansprechen von Kohleschwarz einem Impuls an (d. h. das Ansprechen auf einen beliebigen Impuls nähert sich dem beliebigen Impuls an). Die Kohleschwarz-Referenzprobe sollte, um ein Impulsansprechen aufzuweisen, das sich einem Impuls annähert, eine minimale Masse besitzen. Dies kann durch Kohleschwarz auf einem Substrat erreicht werden, das kein Infrarot absorbiert. Dies könnte ein polierter Aluminiumblock sein, der Infrarotenergie reflektieren würde, die durch das Kohleschwarz zurück in das Kohleschwarz gelangt. Ein mit Aluminium beschichteter thermischer Isolator könnte auch geeignet sein. Die Referenzprobe sollte auch von der PAS-Zelle thermisch isoliert sein.

Fig. 4 ist ein Diagramm, das eine Folge von Schritten zum Ausführen von PAS-Messungen gemäß der Erfindung zeigt. Konkret zeigt die Figur die interessierende Probe, die vor der Referenzprobe gemessen wird. Dies ist größtenteils beliebig; die Reihenfolge könnte umgekehrt sein. Im Prinzip könnten die Messungen der interessierenden Probe und der Referenzprobe überlappt sein, aber dies wird nicht als ausreichend vorteilhaft gesehen, um die zusätzlichen Schwierigkeiten zu überwiegen. Es gibt jedoch einige Anwendungen, bei denen es erwünscht ist, die interessierende Probe und die Referenz bei einem gegebenen Schritt vor dem Fortfahren zu dem nächsten Schritt zu messen. Wie aus Fig. 4 gesehen werden kann, werden verschiedene Berechnungen an den abgefangenen Digitaldaten ausgeführt. Diese werden an diesem Punkt detailliert beschrieben.

Für ein lineares zeitinvariantes System kann der Ausgang  $o_S(t)$  als eine Faltung der optischen Impulszeitabhängigkeit  $p(t)$ , dem Abtastimpulsansprechen  $s(t)$  und dem Detektor- und Signalkanalansprechen  $h(t)$  geschrieben werden, wie folgt:

$$1. o_S(t) = p(t) \cdot s(t) \cdot h(t)$$

wobei der Index S die Daten von der interessierenden Probe bezeichnet.

Die Gleichung 1 kann durch Ändern der Reihenfolge der Faltungsterme auch umgeschrieben werden, wie folgt:

$$2. o_S(t) = p(t) \cdot h(t) \cdot s(t).$$

Im allgemeinen ist keiner der drei Terme bekannt. Deshalb verwenden wir für eine Referenz eine Probe, deren Impulsansprechen  $s(t)$  sich einem Impuls annähert.

Wie oben erwähnt wurde, wird Kohleschwarz als ein Referenzprobenmaterial bevorzugt, da sich sein Impulsansprechen einem Impuls annähert. Deshalb kann das Referenzansprechen mit  $u_0(t)$ , dem Einheitsimpuls, gleichgesetzt werden. Eine Anwendung der Methodologie der Gleichungen 1 und 2 auf die Referenzprobe ergibt:

$$3. o_R(t) = p(t) \cdot h(t) \cdot u_0(t) = p(t) \cdot h(t)$$

wobei der Index R die Daten von der Referenzprobe bezeichnet.

Der zweite Teil der Gleichung folgt, da die Faltung mit dem Einheitsimpuls die Funktion nicht ändert. Dann ergibt eine Substitution der rechten Seite von Gleichung 3 in Gleichung 2:

$$4. o_S(t) = o_R(t) \cdot s(t).$$

Damit Gleichung 4 gültig ist, kann sich  $h(t)$  nicht von der

Messung der interessierenden Probe zu der Messung der Referenzprobe ändern, die erfordert, daß die PAS-Zelle das gleiche Ansprechen für beide Fälle aufweisen muß. Dies kann mit dem Kohleschwarz auf einem Substrat erreicht werden, dessen Volumen so ist, daß das Referenzprobenvolumen zu dem Volumen der interessierenden Probe übereinstimmt. Dies stellt sicher, daß das Gasvolumen in der Zelle gleichbleibt und daß deshalb das Ansprechen gleichbleibt.

Die Anwendung der Fourier-Transformation, die durch  $F$  bezeichnet ist, auf die Gleichung 4 ergibt das folgende in dem Frequenzbereich:

$$5. O_S(\omega) = [O_R(\omega)] \cdot [S(\omega)]$$

wobei

$$O_S(\omega) = F(o_S(t)),$$

$$O_R(\omega) = F(o_R(t)), \text{ und}$$

$$S(\omega) = F(s(t)).$$

Lösen von  $S(\omega)$  ergibt:

$$6. S(\omega) = O_S(\omega)/O_R(\omega).$$

Die Anwendung der inversen Fourier-Transformation, die durch  $F^{-1}$  bezeichnet ist, auf die komplexe Größe  $S(\omega)$  ergibt  $s(t)$ , wie folgt:

$$7. s(t) = F^{-1}[S(\omega)] = F^{-1}[O_S(\omega)/O_R(\omega)]$$

wobei  $s(t)$  das sog. "sought-after"- Impulsansprechen der Probe für diesen Schritt des Interferogramms ist.

Das Ergebnis des Prozesses, der oben auf jeden Schritt einer Verzögerung "d" angewendet ist, ist ein Feld  $I(d, t)$  von Daten, aus denen Interferogramme  $i_c(d)$  ermittelt werden können.

Jedes dieser Interferogramme kann dann verarbeitet (apodisiert, Fouriertransformiert, phasenkorrugiert) werden, um die entsprechenden Spektren  $S_t(v)$  für jeden gewünschten Wert von "t" zu erzeugen, wobei  $t$  die Zeitverzögerung von einer entsprechenden Impulsanregung der Probe und  $v$  die optische Frequenz ist.

$$8. S_t(v) = C[i_c(d)].$$

Das gewünschte Ergebnis ist ein Satz von photoakustischen Infrarotspektren der Probe, die verschiedenen Zeitverzögerungen nach der Anregung mit einem idealen Impuls entsprechen. Für den Fall eines Feststoffes mit gleichmäßigen thermischen Eigenschaften und variierenden spektralen Charakteristiken als einer Funktion der Tiefe stehen die Zeitverzögerungen des spektralen Ansprechens in bezug zu dem Abstand  $\delta$  von der Probenoberfläche, und  $S_t(v)$  ist das photoakustische Spektrum der Probe bei einer Tiefe  $\delta$  von der Oberfläche.

Die obigen Ergebnisse werden für eine beliebige Impulsform erhalten. Die Wahl des Anregungsimpulses kann dazu verwendet werden, das S/N des Ergebnisses durch Maximieren der Impulsenergieverteilung in dem interessierenden Zeitbereich zu optimieren. Wie oben erwähnt wurde, kann der Anregungsimpuls durch Amplitudenmodulation (AM) des Strahles oder durch Phasenmodulation (PM) erzeugt werden. Dies kann durch die bloße Anwendung des schrittweisen Schaltens des Interferometers von einem Verzögerungswert zu dem nächsten in einer Serie von Werten sein.

### Experimentelle Ergebnisse:

Es wurden Messungen an einer laminierten Polymerfilmprobe durchgeführt, die aus 10  $\mu\text{m}$  Polyethylen (PE) auf 5 10  $\mu\text{m}$  Polypropylen (PP) auf 6  $\mu\text{m}$  Polyethylen-Terephthalat (PET) auf einem 0,25 mm Polykarbonat-(PC)-Substrat bestand. Die Messungen wurden mit einem Bio-Rad FTS 6000 FT-IR-Spektrometer (Digilab Division of Bio-Rad Laboratories, Inc., 237 Putnam Avenue, Cambridge, MA 02139) unter Verwendung eines MTEC 300 photoakustischen Detektors (MTEC Photoacoustics, Inc., P.O. Box 1095 Ames, IA 50014) durchgeführt. Das Spektrometer war mit einer wassergekühlten keramischen Quelle für mittleren Infrarotbereich und einem KBr-Substrat-Strahlteiler konfiguriert. Die Bio-Rad-Win-IR-Pro-Software, eine Windows-NT-eigene Anwendung, die in Visual C++ codiert ist, wurde dazu verwendet, das Spektrometer zu steuern. Die Datenstation war ein DEC Celebris XL 5100 Pentium PC, der mit 32 Megabyte RAM konfiguriert war.

Die Fig. 5A bis 5B, 6A bis 6B und 7A bis 7B zeigen die verschiedenen Funktionen für die Daten, die aus einem PM-Schritt resultieren, für einen bestimmten Schritt in der Nähe des Centerburst des Interferogramms (d. h. nahe der Null-Verzögerung). Die Daten wurden bei einer Abtastrate von 5 kHz (5000 Abtastungen/Sekunde) abgenommen. Obwohl die Daten für einen einzelnen Schritt gezeigt sind, ist es anzumerken, daß eine typische Schrittrate in der Größenordnung von 2,5 Hz liegt.

Fig. 5A zeigt das diskrete Zeitübergangsansprechen  $o_R(t)$ , das durch die Referenzprobe erzeugt wurde, für den bestimmten Schritt. Der Ausdruck erstreckt sich bis 500 ms, was 2500 A/D-Abtastungen entspricht.

Fig. 5B zeigt den absoluten Wert (Größe) der komplexen Fourier-Transformation,  $O_R(f)$  aus  $o_R(t)$  für den bestimmten Schritt. Der Ausdruck erstreckt sich bis 80 Hz. Obwohl diese Messungen in dem diskreten Bereich abgenommen sind, ist der Ausdruck vielmehr als eine Funktion von  $f$ , anstatt von  $\omega$  gezeigt, da Frequenzen in Hz geläufiger sind. Da  $\omega$  durch  $2\pi f/f_{\text{Abtastung}}$  gegeben ist und  $f_{\text{Abtastung}} = 5000$  Hz beträgt, entspricht  $f = 80$  Hz zu  $\omega = 0,1005$  Radian.

Die Fig. 6A und 6B sind das entsprechende Zeitübergangsansprechen  $o_S(t)$  und der Absolutwert der Fourier-Transformation  $O_S(f)$  für die interessierende Probe für den gleichen bestimmten Schritt des Interferometers.

Die Fig. 7A zeigt den Absolutwert des Verhältnisses der komplexen Fourier-Transformationen, nämlich  $O_S(f)/O_R(f)$  für den bestimmten Schritt.

Fig. 7B zeigt die inverse Fourier-Transformation des Verhältnisses. Wie oben diskutiert wurde, erzielt diese das Impulsansprechen der Probe für die Mischung an optischen Frequenzen bei dem Verzögerungswert, der diesen Schritt charakterisiert.

### Impulsbezogene Ergebnisse

Die obigen Messungen wurden unter Verwendung des PM-Impulses durchgeführt, der durch schrittweises Schalten der Verzögerung vorgesehen wurde. Es ist jedoch möglich, daß andere mögliche generalisierte Impulssignale eine bessere spektrale Energieverteilung aufweisen würden. Solche alternativen Impulse umfassen breite Spektrumssignale, die Chirps und pseudozufällige Einheitswertfolgen umfassen.

Fig. 8A zeigt die Wellenform von einem Beispiel eines solchen Impulses, nämlich einen Einheitsamplitudenchirp, der auf den Schritt der Verzögerung zurück und weiter um eine bestimmte Verzögerung herum angewendet werden kann. Wie gesehen werden kann, wird die Verzögerung zu-

erst schnell schrittweise geschaltet und dann nimmt die Rate des schrittweisen Schaltens ab. Alternativ dazu könnte die Verzögerung zuerst langsamer schrittweise geschaltet werden und später im Impuls schneller. Fig. 8B zeigt das Spektrum des Chirps. Dies sieht eine wesentlich größere Gesamtenergie für diesen Impuls und eine wesentlich höhere Energiedichte bei hohen zeitlichen Frequenzen vor. Dies bewirkt ein höheres S/N für PAS-Messungen mit flacher Tiefe.

Ferner wird bevorzugt, den PM-Impuls unter Verwendung des PZT zu erzeugen, um den feststehenden Spiegel anzutreiben. Bei der schrittartboustenden PAS nach dem Stand der Technik, bei welcher der Linearmotor dazu verwendet wird, die Verzögerung durch Anlegen eines Schrittes an den bewegbaren Spiegel schrittweise zu schalten, ist die Anstiegszeit des Impulses inhärent langsam. Das bevorzugte Interferometer, das den PZT verwendet, um den Schritt vorzuschen, erzeugt einen schnelleren Anstiegsimpuls (in der Größenordnung von 100  $\mu$ s, wie oben angedeutet wurde). Dies schafft eine höhere Energiedichte bei hohen zeitlichen Frequenzen.

#### Referenzen

[Budevska 96] B. O. Budevska und C. J. Manning, "Time-resolved Impulse Photoacoustic Measurement by Step-Scan FT-IR Spectroscopy", Applied Spectroscopy, Band 50, Nr. 7, Seiten 939–947 (1996).  
 [Curbelo 92] U.S. Patent Nr. 5,166,749, erteilt am 24.11.1992 für Raul Curbelo et al., für "Step Scanning Technique for Interferometer".  
 [Curbelo 92] U.S. Patent Nr. 5,262,635, erteilt am 16.11.1993 für Raul Curbelo, für "Technique for Correcting Non-Linearity in a Photodetector Using Predefined Calibration Information".  
 [Curbelo 96] U.S. Patentanmeldung Nr. 08/712,940, eingereicht am 13.9. 1996 von Raul Curbelo, für "Triple Modulation Experiment for a Fourier Transform Spectrometer".  
 [Curbelo 97] U.S. Patent Nr. 5,612,784, erteilt am 18.03.1997 für Raul Curbelo, für "Digital Signal Processing for a FT-IR Spectrometer Using Multiple Modulations".  
 [Drapcho 97] D. L. Drapcho, R. Curbelo, E. Y. Jiang, R. A. Crocombe und W.J. McCarthy, "Digital Signal Processing for Step-Scan Fourier Transform Infrared Photoacoustic Spectroscopy", Applied Spectroscopy, Band 51, Nr. 4, Seiten 453–460 (1997).  
 [Jiang 95] E. Y. Jiang, R. A. Palmer und J. L. Chao, "Development and applications of a photoacoustic phase theory for multilayer materials: The phase difference approach", J. Appl. Phys. Band 78, Nr. 1, Seiten 460–469 (1. Juli 1995).  
 [Manning 93] C. J. Manning und P. R. Griffiths, "Step-Scanning Interferometer with Digital Signal Processing", Applied Spectroscopy, Band 47, Nr. 9, Seiten 1345–1349 (1993).

#### Schluß

Abschließend kann gesehen werden, daß die vorliegende Erfindung die Technik der photoakustischen Spektroskopie (PAS) fördert. Die Erfindung ermöglicht die wirkungsvolle und genaue Bestimmung von Probenimpulsansprechen und, wenn es erwünscht ist, die Erzeugung von photoakustischen Spektren.

Während das obige eine vollständige Beschreibung der spezifischen Ausführungsformen der Erfindung darstellt, können verschiedene Modifikationen, alternative Konstruktionen und Äquivalente verwendet werden.

Beispielsweise wird Kohleschwarz als die Referenzprobe bevorzugt, da sich sein Impulsansprechen einem Impuls an-

nähert. Es könnten jedoch andere Materialien verwendet werden, wenn ihr Impulsansprechen bekannt wäre und ihre spektralen Ansprechen so wären, daß der Absolutwert der Fourier-Transformation keine Nullpunkte in dem interessierenden Frequenzgebiet aufweist.

Überdies kann die Erfindung im Zusammenhang mit einer Messung ausgeführt werden, wenn die Referenzprobe ein bestimmtes Beispiel von mehreren interessierenden Proben ist, und die Messung dazu verwendet wird, Unterschiede zu detektieren. Deshalb würde, während die "Referenzprobe" kein Impulsansprechen aufweisen würde, das sich einem Impuls annähert, das Ergebnis einer Teilung der Fourier-Transformation des Probenansprechens durch die Fourier-Transformation des Referenzansprechens annähernd eine Konstante für Proben sein, die der Referenz sehr ähnlich sind, und würde nur einen Impuls zeigen, wenn die inverse Transformation durchgeführt würde. Andererseits würde für eine Probe, die sich von der Referenz unterscheidet, das Ergebnis der Verarbeitung eine qualitative Differenz in dem Impulsansprechen zeigen.

Ferner würde es, während es bevorzugt ist, daß das Volumen der Referenzprobe das gleiche wie das der interessierenden Probe ist, auch möglich sein, Differenzen zu kalibrieren.

Deshalb ist die obige Beschreibung nicht begrenzend für den Schutzmfang der Erfindung, wie er durch die Ansprüche definiert ist.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Ausführen einer photoakustischen Analyse einer interessierenden Probe, wobei das Verfahren umfaßt, daß:  
 die interessierende Probe mit einem Impuls einer analytischen Strahlung beleuchtet wird, wobei der Impuls eine bestimmte Zeitabhängigkeit  $p(t)$  aufweist,  
 akustische Signale unter Verwendung eines Detektorsystems detektiert werden, die aus dem Impuls einer analytischen Strahlung bewirkt werden, die auf die Probe auftrifft,  
 eine Serie eines Ausgangs von diskreten Werten von dem Detektorsystem abgefangen wird, wobei die Serie an diskreten Werten eine Zeitabhängigkeit  $o_S(t)$  aufweist,  
 eine Fourier-Transformation  $O_S$  von  $o_S(t)$  berechnet wird,  
 eine Referenzprobe mit einem Impuls einer analytischen Strahlung beleuchtet wird, wobei der Impuls die Zeitabhängigkeit von  $p(t)$  aufweist,  
 akustische Signale unter Verwendung des Detektorsystems detektiert werden, die aus dem Impuls einer analytischen Strahlung bewirkt werden, die auf die Referenzprobe auftrifft,  
 eine Serie eines Ausgangs von diskreten Werten von dem Detektorsystem abgefangen wird, wobei die Serie an diskreten Werten eine Zeitabhängigkeit  $O_R(t)$  aufweist,  
 eine Fourier-Transformation  $O_R$  von  $O_R(t)$  berechnet wird,  
 eine inverse Fourier-Transformation des Verhältnisses  $O_S/O_R$  berechnet wird, um eine Serie von Werten  $s(t_i)$  für eine Serie von Zeitpunkten  $T_i$  zu schaffen, wobei die Werte  $s(t_i)$  das Impulsansprechen  $s(t)$  der interessierenden Probe relativ zu dem Impulsansprechen der Referenzprobe darstellen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Referenzprobe das gleiche Volumen wie die interessierende Probe aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Referenzprobe ein angenähertes Impulsansprechen aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Referenzprobe Kohleschwarz ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Schritte an der interessierenden Probe und der Referenzprobe in einem Fourier-Transformationsspektrometer für jeden einer Serie von Verzögerungswerten in dem Fourier-Transformationsspektrometer durchgeführt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, und ferner umfassend, daß ein Spektrum für einen bestimmten Zeitpunkt  $t_k$  basierend auf einem Interferogramm berechnet wird, das die jeweiligen Werte  $s(t_k)$  für jeden der N Verzögerungswerte aufweist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der Schritt zum Berechnen eines Spektrums für eine Vielzahl von bestimmten Zeitpunkten durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 5, wobei für zumindest einige der Verzögerungswerte der Impuls einer analytischen Strahlung durch schrittweises Schalten der Verzögerung von einem vorherigen Wert zu einem gegenwärtigen Wert in der Serie von Verzögerungswerten vorgesehen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 5, wobei für zumindest einige der Verzögerungswerte der Impuls einer analytischen Strahlung durch Ändern der Verzögerung auf eine schwingende Weise um einen Nennverzögerungswert vorgesehen wird.

10. Verfahren zum Durchführen einer photoakustischen Spektroskopie an einer interessierenden Probe in einem Fourier-Transformationsspektrometer, wobei das Verfahren für jeden einer Serie von Verzögerungswerten in dem Fourier-Transformationsspektrometer umfaßt, daß:

die interessierende Probe mit einem Impuls einer analytischen Strahlung beleuchtet wird, wobei der Impuls eine bestimmte Zeitabhängigkeit  $p(t)$  aufweist, akustische Signale unter Verwendung eines Detektorsystems detektiert werden, die aus dem Impuls einer analytischen Strahlung bewirkt werden, die auf die Probe auftrifft,

eine Serie eines Ausgangs von diskreten Werten von dem Detektorsystem abgefangen wird, wobei die Serie an diskreten Werten eine Zeitabhängigkeit  $o_S(t)$  aufweist,

eine Fourier-Transformation  $O_S$  von  $o_S(t)$  berechnet wird,

eine Referenzprobe, die ein bekanntes Impulsansprechen aufweist, mit einem Impuls einer analytischen Strahlung beleuchtet wird, wobei der Impuls die Zeitabhängigkeit  $p(t)$  aufweist,

akustische Signale unter Verwendung des Detektorsystems detektiert werden, die aus dem Impuls einer analytischen Strahlung bewirkt werden, die auf die Referenzprobe auftrifft,

eine Serie eines Ausgangs von diskreten Werten von dem Detektorsystem abgefangen wird, wobei die Serie an diskreten Werten eine Zeitabhängigkeit  $o_R(t)$  aufweist,

eine Fourier-Transformation  $O_R$  von  $o_R(t)$  berechnet wird,

eine inverse Fourier-Transformation des Verhältnisses  $O_S/O_R$  berechnet wird, um eine Serie von Werten  $s(t_i)$  für eine Serie von Zeitpunkten  $T_i$  zu schaffen, wobei die Werte  $s(t_i)$  das Impulsansprechen  $s(t)$  der interessierenden Probe für diesen Verzögerungswert darstellen;

für zumindest eine Vielzahl von N Verzögerungswerten

ein Spektrum für einen bestimmten Zeitpunkt  $t_k$  basierend auf einem Interferogramm berechnet wird, das die jeweiligen Werte  $s(t_k)$  für jeden der N Verzögerungswerte aufweist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei der Schritt zum Berechnen eines Spektrums für eine Vielzahl von bestimmten Zeitpunkten durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10, wobei für zumindest einige der Verzögerungswerte der Impuls einer analytischen Strahlung durch schrittweises Schalten der Verzögerung von einem vorherigen Wert zu einem gegenwärtigen Wert in der Serie von Verzögerungswerten vorgesehen wird.

13. Verfahren nach Anspruch 10, wobei für zumindest einige der Verzögerungswerte der Impuls einer analytischen Strahlung durch Ändern der Verzögerung auf eine schwingende Weise um einen Nennverzögerungswert vorgesehen wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die schwingende Weise durch eine sich ändernde Frequenz gekennzeichnet ist, um einen Chirp-Impuls zu schaffen.

15. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Referenzprobe das gleiche Volumen wie die interessierende Probe aufweist.

16. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Referenzprobe ein angenähertes Impulsansprechen aufweist.

17. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Referenzprobe Kohleschwarz ist.

18. Verfahren zum Durchführen einer photoakustischen Spektroskopie an einer interessierenden Probe in einem Fourier-Transformationsspektrometer, wobei das Verfahren für zumindest einen bestimmten Verzögerungswert in dem Fourier-Transformationsspektrometer umfaßt, daß:

ein piezoelektrischer Wandler (PZT) verwendet wird, um den Verzögerungswert relativ zu dem bestimmten Verzögerungswert zu ändern, um so die interessierende Probe mit einem Impuls einer analytischen Strahlung zu beleuchten, wobei der Impuls eine bestimmte Zeitabhängigkeit  $p(t)$  aufweist;

akustische Signale unter Verwendung eines Detektorsystems detektiert werden, die aus dem Impuls einer analytischen Strahlung bewirkt werden, die auf die Probe auftrifft;

eine Serie eines Ausgangs von diskreten Werten von dem Detektorsystem abgefangen wird, wobei die Serie an diskreten Werten eine Zeitabhängigkeit  $o_S(t)$  aufweist;

eine Fourier-Transformation  $O_S$  von  $o_S(t)$  berechnet wird;

ein piezoelektrischer Wandler (PZT) verwendet wird, um den Verzögerungswert relativ zu dem bestimmten Verzögerungswert zu ändern, um so eine Referenzprobe mit einem Impuls einer analytischen Strahlung zu beleuchten, wobei der Impuls die Zeitabhängigkeit  $p(t)$  aufweist;

akustische Signale unter Verwendung des Detektorsystems detektiert werden, die aus dem Impuls einer analytischen Strahlung bewirkt werden, die auf die Referenzprobe auftrifft;

eine Serie eines Ausgangs von diskreten Werten von dem Detektorsystem abgefangen wird, wobei die Serie an diskreten Werten eine Zeitabhängigkeit  $o_R(t)$  aufweist;

eine Fourier-Transformation  $O_R$  aus  $o_R(t)$  berechnet wird;

eine inverse Fourier-Transformation des Verhältnisses  $O_S/O_R$  berechnet wird, um eine Serie von Werten  $s(t_i)$

für eine Serie von Zeitpunkten  $T_i$  zu schaffen, wobei die Werte  $s(t_i)$  das Impulsansprechen  $s(t)$  der interessierenden Probe für diesen Verzögerungswert darstellen.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die Referenzprobe das gleiche Volumen wie die interessierende Probe aufweist. 5

20. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die Referenzprobe ein angenähertes Impulsansprechen aufweist.

21. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die Referenzprobe Kohleschwarz ist. 10

22. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die Schritte an der interessierenden Probe und der Referenzprobe für jeden einer Serie von Verzögerungswerten in dem Fourier-Transformationsspektrometer durchgeführt werden. 15

23. Verfahren nach Anspruch 22, und ferner umfassend, daß ein Spektrum für einen bestimmten Zeitpunkt  $t_k$  basierend auf einem Interferogramm berechnet wird, das die jeweiligen Werte  $s(t_k)$  für jeden der  $N$  20 Verzögerungswerte aufweist.

---

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

---

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**

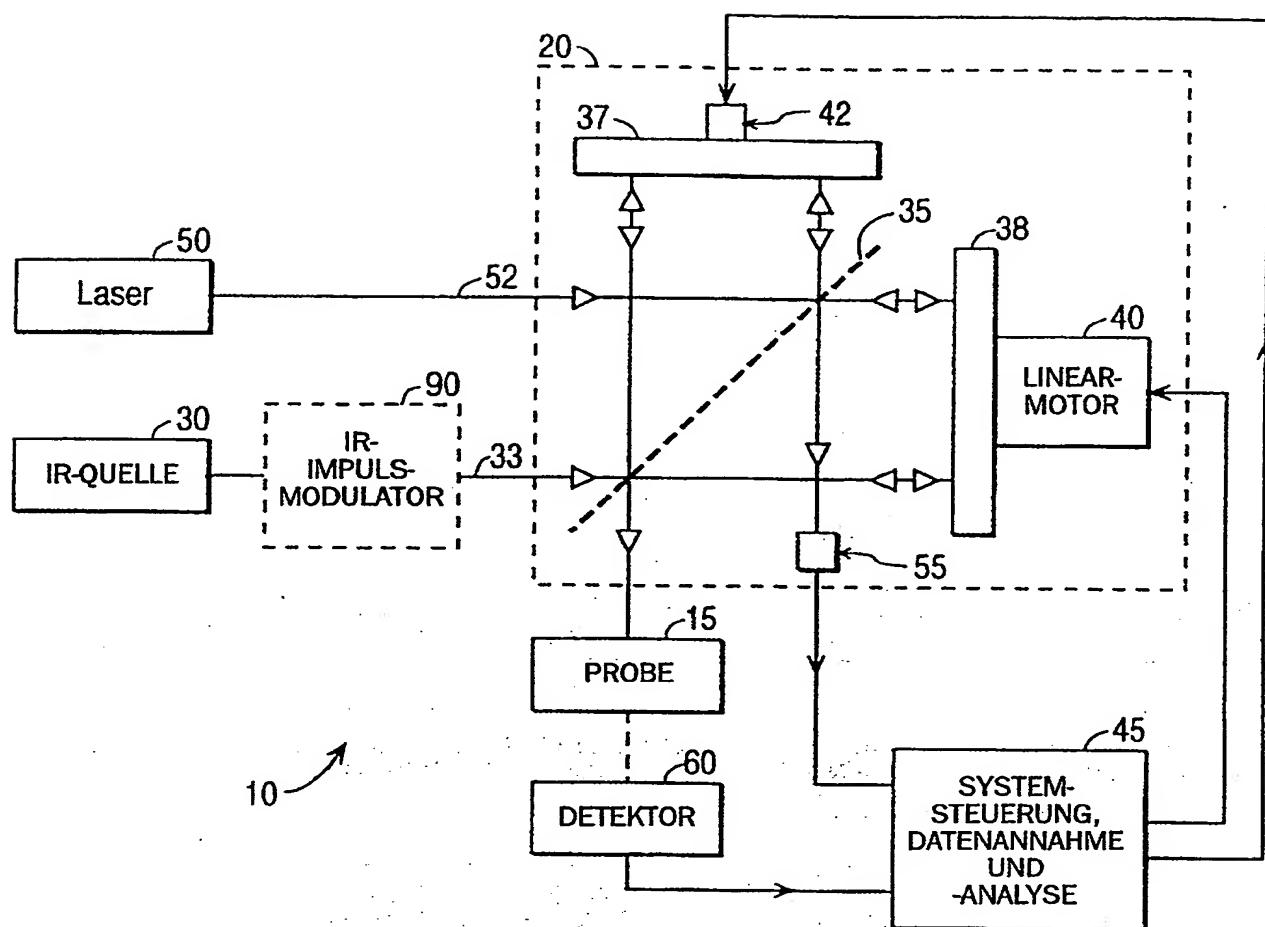


FIG. 1 (STAND DER TECHNIK)

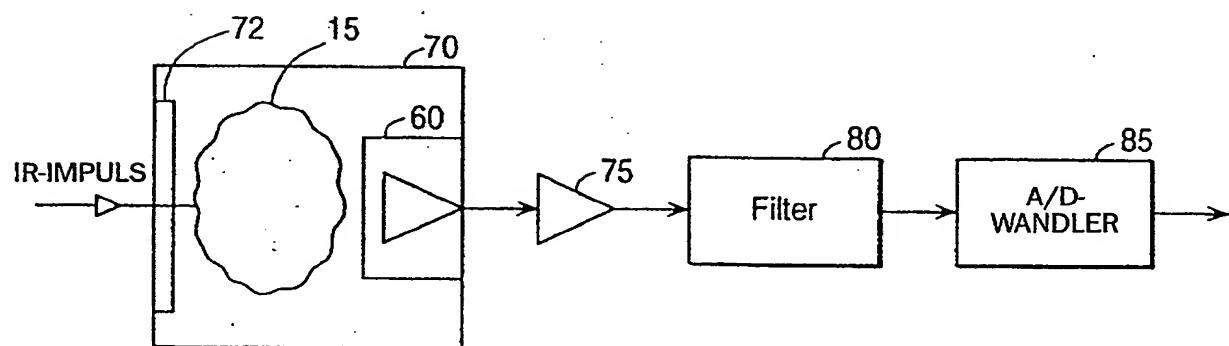


FIG. 2 (STAND DER TECHNIK)

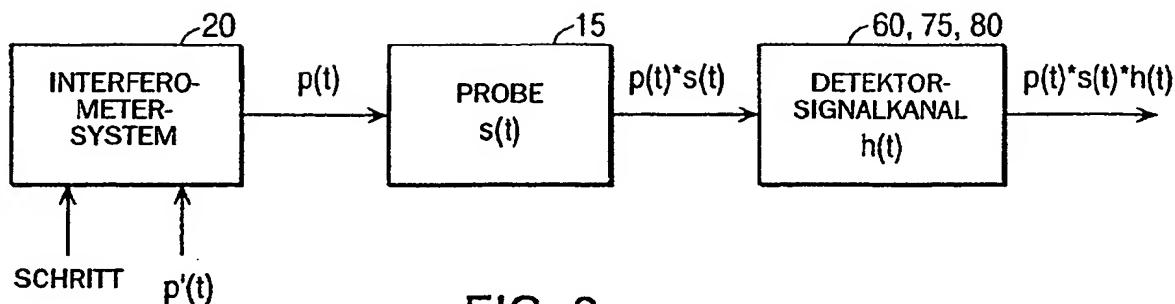


FIG. 3

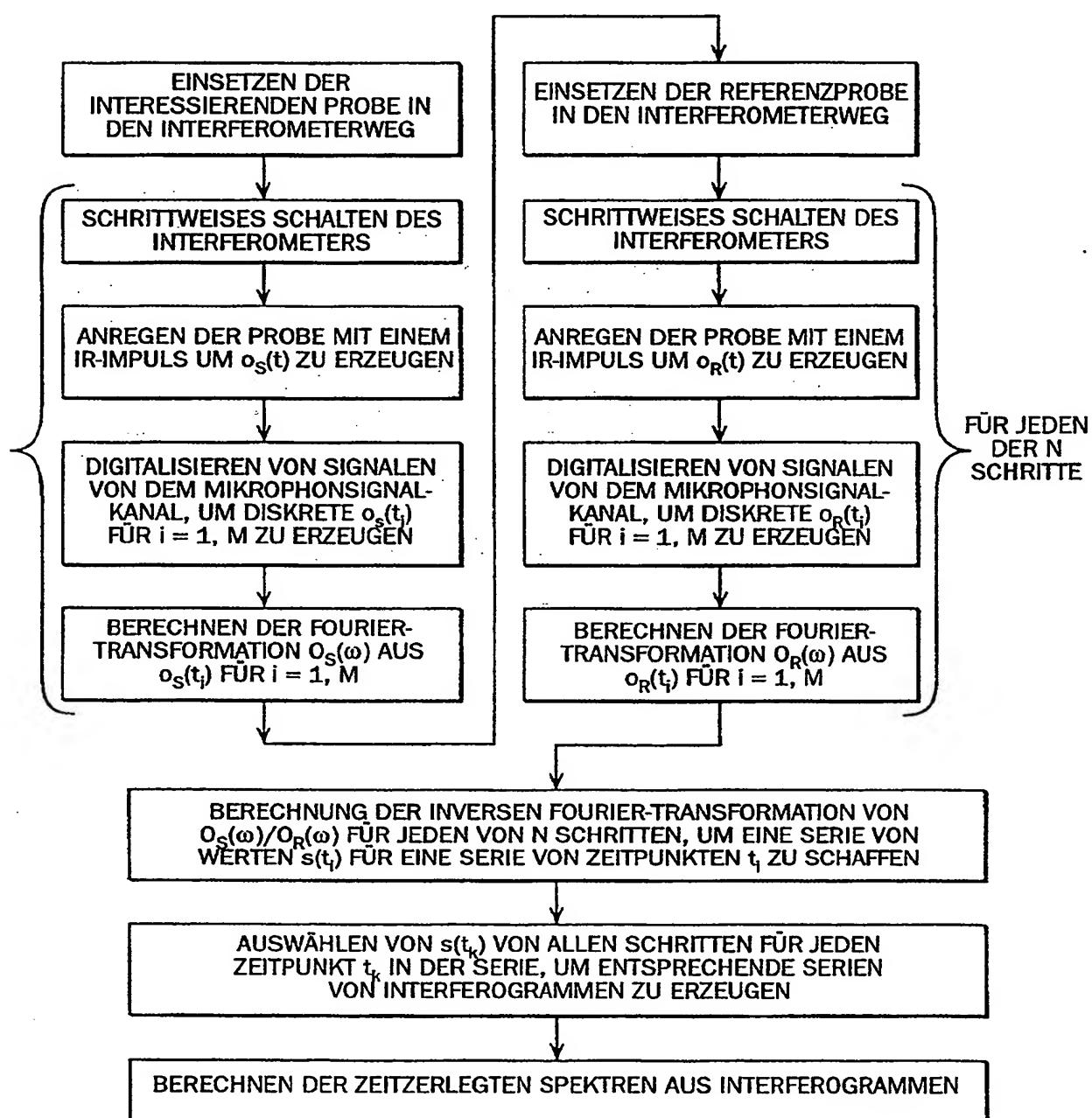


FIG. 4

